

## ÜBER NIEDERKOORDINIERTER PHOSPHORVERBINDUNGEN

### XXXX \*. 2,4,6-TRI-*t*-BUTYLPHENYLMETHYLENPHOSPHAN, EIN VIELSEITIGER LIGAND IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN \*\*

R. APPEL\*, C. CASSER und F. KNOCH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. April 1985)

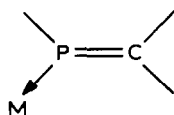
#### Summary

The structure of the novel  $\eta^1$ - $\eta^2$  complex  $[(CO)_4Fe]_2(RP=CH_2)$  ( $R = 2,4,6$ -tri-*t*-butylphenyl) has been determined by X-ray analysis. Furthermore, the Fe complexes  $[(CO)_4Fe](RP=CH_2)$  were identified. The phosphalkene  $RP=CH_2$  forms the  $\eta^1$  complex  $[(CO)_3Ni](RP=CH_2)$  with  $Ni(CO)_4$ .

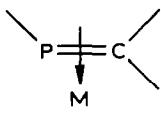
#### Zusammenfassung

Die Struktur des neuen  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Komplexes  $[(CO)_4Fe]_2(RP=CH_2)$  ( $R = 2,4,6$ -tri-*t*-butylphenyl) wurde röntgenographisch bestimmt. Fernerhin konnten die Fe-Komplexe  $[(CO)_4Fe](RP=CH_2)$  identifiziert werden. Mit  $Ni(CO)_4$  bildet das Phosphaalken  $RP=CH_2$  den  $\eta^1$ -Komplex  $[(CO)_3Ni](RP=CH_2)$ .

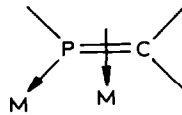
In den letzten Jahren wurde über das Komplexverhalten von Phosphaalkenen mehrfach berichtet. Prinzipiell kann hierbei das Phosphaalken über das freie Elektronenpaar am Phosphor (Typ A) [2–4] oder über das  $\pi$ -System (Typ B) [5,6] an das Metallatom koordiniert sein. Darüberhinaus gelang Mathey et al. die Darstellung eines zweikernigen Wolfram-Phosphaalkenkomplexes (Typ C), bei dem beide Koordinationsmöglichkeiten verwirklicht worden sind [7].



(A)



(B)



(C)

\* Mitteilung XXXIX siehe Lit. 1.

\*\* Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag am 13.10.1985 gewidmet.

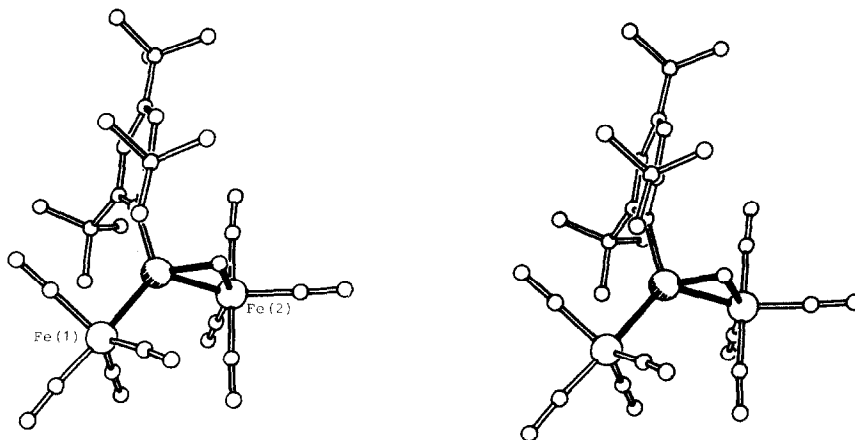
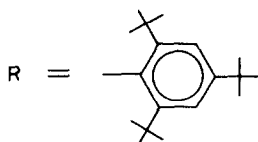
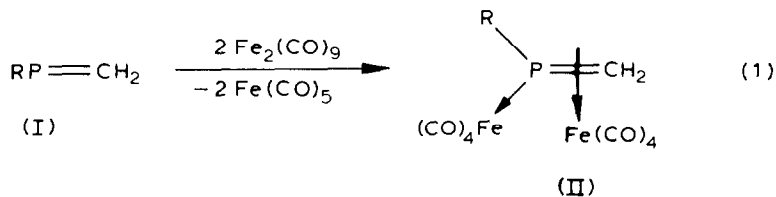


Fig. 1. Stereobild von II [8].

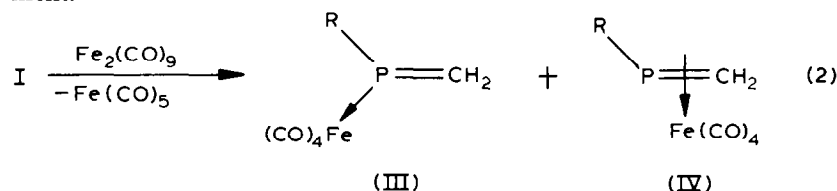
Bei der Umsetzung des stabilen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylmethylenphosphans (I) [1] mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  konnten wir nur einen weiteren Vertreter des Typs C erhalten. Dazu muss I in *n*-Hexan mit dem Eisencarbonyl im Molverhältnis 1/2 umgesetzt werden. Umkristallisation aus Ether liefert II analysenrein in Form dunkelroter Kristalle (Gl. 1).



Wie das röntgenographisch ermittelte Stereobild von II zeigt, ist das Phosphaalken I sowohl über das freie Elektronenpaar des Phosphors als auch über das  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung an jeweils ein Eisenatom koordiniert. Der Phosphaalken-Ligand nimmt bei beiden trigonalen Bipyramiden eine unterschiedliche Position ein. So befindet sich I in Bezug auf Fe(1) in axialer, in Bezug auf Fe(2) in äquatorialer Stellung. Derartige Positionen werden auch in Tetracarbonyleisenkomplexen des Typs  $(\text{CO})_4\text{FeL}$  beobachtet. Phosphanliganden nehmen hierbei stets die axiale,  $\eta^2$ -gebundene Alkene vorwiegend die äquatoriale Stellung ein [9]. Der PC-Bindungsabstand beträgt 1.737(6) Å, er liegt somit zwischen dem einer PC-Einfach- (1.85 Å) und dem einer PC-Doppelbindung (1.67 Å [10]). Während die Bindungslängen der CO-Gruppen von Fe(2) (im Mittel 1.134 Å) kürzer sind als die von Fe(1) (im Mittel 1.154 Å), findet man für die Fe-C-Abstände ein umgekehrtes Verhältnis: Fe(1)-C

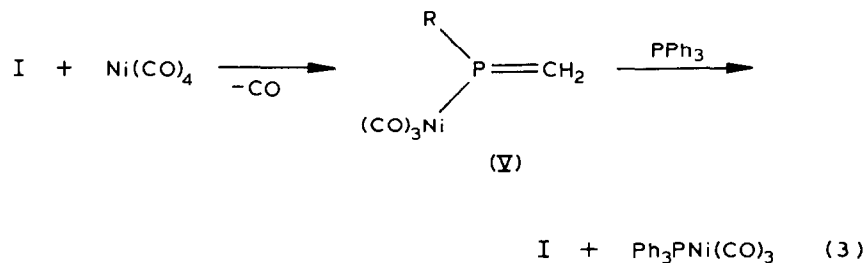
(im Mittel 1.765 Å), Fe(2)–C (im Mittel 1.817 Å). Dies legt den Schluss nahe, dass die Rückbindung in die Carbonylgruppen bei Fe(1) grösser ist als bei Fe(2). Das  $\eta^2$ -gebundene Phosphaalken muss demnach ein besserer  $\pi$ -Akzeptor als das  $\eta^1$ -gebundene sein. Im Einklang mit der Struktur von II stehen die spektroskopischen Daten. So liegt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta$  6.47 ppm) wie auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $\delta$  32.03 ppm) gegenüber I deutlich bei höherem Feld. Dies zeigt, dass in II das  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung nicht erhalten geblieben ist. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der *o*-t-butyl-Gruppen und der Ring-C-Atome des 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylrestes deuten auf eine gehinderte Rotation des Arylrestes hin.

Bei der Umsetzung von I mit nur einem Äquivalent  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zeigt die Reaktionslösung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta$  277.1 und  $-23.9$  ppm im Verhältnis 10/1 (Gl. 2). Eine Trennung dieser beiden Phosphorprodukte gelang nicht.



Auf Grund der spektroskopischen Daten und einer Elementaranalyse des Produktgemisches ordnen wir diese Signale den Komplexen III ( $\delta$  277.1 ppm) und IV ( $\delta$   $-23.9$  ppm) zu. Somit ist es erstmals gelungen, bei einem Phosphaalken alle drei Komplexbindungstypen nachzuweisen.

Mit Nickeltetracarbonyl reagiert I glatt zum Nickelkomplex V, der aus Ether in Form dunkelgelber Kristalle isoliert werden konnte (Gl. 3).



Mit  $\delta$  265.1 ppm zeigt V im  $^{31}\text{P}$ -NMR die typische Tieffeldverschiebung für  $\eta^1$ -koordinierte Phosphaalkene. Ebenso liegt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des Methylenkohlenstoffatoms mit  $\delta$  153.0 ppm im charakteristischen Tieffeldbereich. Mit Triphenylphosphan lässt sich das  $\eta^1$ -koordinierte Phosphaalken in V glatt substituieren. Somit ist I ein schwächerer Komplexligand als  $\text{PPh}_3$ .

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren:  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian FT 80 A, 32.4 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 400 100 MHz, WH 90 20 MHz,  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WM 400, WH 90. IR: Perkin-Elmer Typ 457. Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr.F. Pascher, Bonn.

*2,4,6-Tri-*t*-butylphenylmethylenphosphan[bis(tetracarbonyleisen(0))] (II)*

Zu einer Lösung von 1.45 g (5 mmol) (I) in 30 ml *n*-Hexan werden 4.0 g (11 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> gegeben. Man lässt die Reaktionslösung ca. 48 h bei Raumtemperatur rühren, wobei der Reaktionsverlauf <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach Filtration wird das Filtrat im Vakuum eingeengt und aus Ether umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (45%), Fp. 155°C (Zersetzung). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): δ 6.47 (m). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): δ 1.22 (s, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (dd, 1H, CH), 2.83 (dd, 1H, CH), 7.23 (s, br., 1H, Ph), 7.33 (s, br., 1H, Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): δ 30.78 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 32.03 (d, *J*(PC) 11.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 34.42 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 35.84 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 36.33 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 41.07 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 41.79 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 124.92 (d, *J*(PCCC) 10.3 Hz, C(3)-Ph), 126.03 (d, *J*(PCCC) 7.5 Hz, C(3)-Ph), 137.18 (d, *J* 3.3 Hz, C-Ph), 150.59 (d, *J* 2.4 Hz, C-Ph), 155.44 (s, C-Ph), 157.13 (d, *J* 8.8 Hz, C-Ph), 201.70 (d, *J*(PFe(2)C) 8.8 Hz, CO), 203.28 (s, br., CO), 204.68 (s, br., CO), 206.72 (s, br., CO), 215.07 (d, *J*(PFe(1)C) 18.2 Hz, CO).

Gef.: C, 51.67; H, 5.09; P, 5.00; Fe, 18.00. C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P ber.: C, 51.79; H, 4.99; P, 4.95; Fe, 17.84%.

Die Darstellung der Komplexe III und IV erfolgt analog zu II aus 1.45 g (5 mmol) I und 1.8 g (5 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. Aus Ether erhält man bei -20°C ein Produktgemisch von III und IV im Verhältnis 10/1. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ (ppm)): III: δ 277.08 (dd, *J*(PCH) 25.8, *J*(PCH) 9.6 Hz); IV: δ -23.95 (dd, *J*(PCH) 34.7 *J*(PCH) 9.0 Hz). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ (ppm)): III: δ 6.25 (dd, *J*(PCH) 25.8, *J*(HCH) 6.0 Hz, 1H, CH), 6.65 (dd, *J*(PCH) 9.6, *J*(HCH) 6.0 Hz, 1H, CH), 7.57 (d, *J*(PCCCH) 3.0 Hz, 2H, Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ (ppm)): III: δ 123.98 (d, *J*(PCCC) 9.3 Hz, C(3)-Ph), 134.41 (d, *J*(PC) 11.5 Hz, C(1)-Ph), 147.44 (d, *J*(PC) 55.9 Hz, =C), 152.61 (s, C(4)-Ph), 153.69 (d, *J*(PCC) 3.7 Hz, C(2)-Ph), 214.66 (d, *J*(PFeC) 19.1 Hz, CO). Gef.: C, 60.17; H, 6.94; P, 6.76. C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>FeO<sub>4</sub>P ber.: C, 60.29; H, 6.77; P, 6.77%.

*Tricarbonyl[2,4,6-tri-*t*-butylphenylmethylenphosphan]nickel(0) (V)*

2.9 g (10 mmol) I werden in 50 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Eiskühlung 2.0 g (12 mmol) Nickeltriacarbonyl und lässt die Reaktionslösung 30 min bei 0°C rühren. Alle flüchtigen Produkte werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 3.5 g (81%), Fp. 106°C (Zersetzung). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ (ppm)): δ 265.10 (dd, *J*(PCH) 31.7 Hz, *J*(PCH) 16.5). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ (ppm)): δ 1.35 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 6.54 (dd, *J*(PCH) 31.7, *J*(HCH) 4.8 Hz, 1H, CH), 6.85 (dd, *J*(PCH) 16.5, *J*(HCH) = 4.8 Hz, 1H, CH), 7.54 (d, *J*(PCCCH) 2.4, 2H, Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Et<sub>2</sub>O-*d*<sub>10</sub>, δ (ppm)): δ 31.55 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 35.12 (d, *J*(PCCCC) 3.2 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 35.58 (s, *p*-C), 39.39 (s, *o*-C), 123.24 (d, *J*(PCCC) 5.6 Hz; C(3)-Ph), 136.96 (d, *J*(PC) 14.8; C(1)-Ph), 151.76 (d, *J*(PCCC) 1.8; C(4)-Ph), 153.02 (d, *J*(PC) 31.6, =C), 155.00 (s, C(2)-Ph), 194.67 (s, CO). IR (KBr): 2080, 2010, 1995 cm<sup>-1</sup> (C=O).

Gef.: C, 61.25; H, 7.22; P, 7.39; Ni, 13.30. C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>PNi (433.2) ber.: C, 61.00; H, 7.21; P, 7.15; Ni, 13.55%.

## Literatur

- 1 R. Appel, E. Gaitzsch und F. Knoch, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- 2 R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 905.

- 3 T.A. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211.
- 4 H. Eshitağ-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah und M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199.
- 5 A.H. Cowley, R.A. Jones, L.A. Stewart und A.L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3737.
- 6 T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C33.
- 7 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826.
- 8 Röntgenstrukturdaten von II: Triklin  $P\bar{1}$ ,  $a$  987.2(5),  $b$  1155.8(5),  $c$  1407.9(6) pm,  $\alpha$  83.04(3),  $\beta$  74.74(4),  $\gamma$  75.32(4)°,  $V$  1496.7(13)×10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  1.39 g/cm<sup>3</sup>.  $Z = 2$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 3555 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R = 7.5\%$  ( $R_w = 5.8\%$ ) verfeinert. Abstände: P=C 173.7(6), Fe(1)P 230.5(2), Fe(2)P 235.7(2), PC(1)-Ar 186.1(5), Fe(2)CH<sub>2</sub> 208.1(7) pm. Winkel: Fe(1)P=C 120.4(2), PFe(2)=C 45.6(2), P=CFe(2) 75.6(2), Fe(2)P=C 58.8(3), Fe(1)PFe(2) 120.3(1), Fe(1)PC(1)-Ar 125.3(2), C(1)-Ar-P=C 102.5(3), C<sub>ax</sub>Fe(2)C<sub>ax</sub> 179.8(6), C<sub>ax</sub>Fe(1)P 175.9(5)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nr. CSD 51199 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, achte Auflage (1978) Eisen-Organische Verbindung B2, 81 ff und B4, 176 ff.
- 10 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771.